

УДК 541.64

ДОБАВКИ, ЯКІ ЗНИЖУЮТЬ ТОКСИЧНІСТЬ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

Котова В. В., Маслош В. З.

ADDITIVES REDUCE THE TOXICITY OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS

Kotova V. V., Maslosh V. Z.

Досліджено можливість зниження вмісту вільного формальдегіду в карбамідоформальдегідних смолах за допомогою введення до складу готової смоли добавок-акцепторів формальдегіду. Встановлено, що використані добавки не тільки знижують токсичність смоли та виробів на її основі, але й підвищують фізико-хімічні властивості.

Ключові слова: добавки, зниження вмісту формальдегіду, карбамідоформальдегідні смоли, дималеїнаткарбамід, дифталаткарбамід, ацетилацетон, властивості.

Карбамідоформальдегідні смоли (КФС) знаходять широке практичне застосування в якості зв'язуючого в багатьох галузях хімічної промисловості. Олігомери відрізняються технологічністю, високими адгезійними властивостями, швидкістю твердіння, низькою густиною при високій концентрації та доступністю сировинної бази. З рядом цінних експлуатаційних властивостей суттєвим недоліком КФС є – вміст у їх складі вільного формальдегіду.

Зниженню вільного формальдегіду у складі КФС присвячено багато робіт, завдяки яким за останні 10-15 років вдалося знизити його вміст у промислових смолах майже в 10 разів: з 2-5 % до 0,1-0,3%.

Відомі способи зниження вільного формальдегіду у складі КФС можна поділити на два основних: 1) за рахунок оптимізації умов синтезу та створення раціональної технології з урахуванням таких технологічних факторів як молярне співвідношення карбаміду та формальдегіду, час проведення синтезу, рН середовища, температура, тиск та тощо; 2) за рахунок введення сполук, які спроможні взаємодіяти з формальдегідом, та які добавляють або під час процесу отримання КФС, або додають у склад готового олігомеру.

Із літературних джерел відомо багато технологій, які за рахунок умов синтезу досягають зниження вільного формальдегіду у смолах. Але отримати КФС без вмісту вільного формальдегіду у такий спосіб майже не можливо.

Найбільшого зниження вмісту вільного формальдегіду у складі КФС вдається досягти завдяки добавкам, які вводять у склад готової смоли.

Хімія формальдегіду добре вивчена і з літературних джерел відомо безліч сполук, які вступають в реакцію з формальдегідом. В якості добавок до КФС використовуються практично всі відомі класи сполук, серед яких альдегіди і кетони, аміді і аміни, аліфатичні оксісполуки і меркаптани, феноли, ефіри і ряд інших органічних і неорганічних сполук [1].

Але, невисока ефективність більшості відомих добавок пов'язана з тим, що вони реагують з формальдегідом зворотно і повільно, утворюючи нестійкі сполуки. Деякі з них здатні руйнувати КФС або викликати передчасне їх твердіння. Відомі приклади, коли добавки, знижуючи вміст вільного формальдегіду в смолі, приводили до погіршення фізико-механічних властивостей виробів, отриманих на їх основі [2], наприклад, знижуючи показники водостійкості і міцності при вигині в деревно-стружкових плитах, отриманих на основі КФС з добавками на основі аміносполук [3].

Тому, існує необхідність пошуку ефективних сполук добавок, введення яких не тільки призведе до зниження токсичності смол, але й не погіршить їх фізико-хімічні властивості.

В якості таких добавок були використовували аміді дифталевої та дималеїнової кислот, які були нами синтезовані в результаті реакції карбаміду з фталевим та малеїновим ангідридами при їх молярному співвідношенні 1:2 [4]. Властивості синтезованих амідів наведені у таблиці 1.

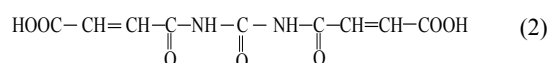
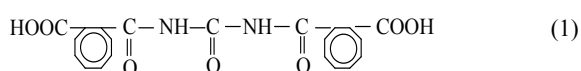
Таблиця 1

Властивості амідів дифталевої та дималеїнової кислот

№ п/п	Найменування показників	Амід дифталевої кислоти	Амід дималеїнової кислоти
1	Молекулярна маса	356	256
2	Кислотне число, мг NaOH/г	224	312
3	Зниження амідом формальдегіду, моль формальдегіду / 1 г амиду	0,102-0,123	0,049-0,090
4	Зниження формальдегіду, 1 моль амиду / моль формальдегіду	36-43	12-23
5	Концентрація водневих іонів, pH	2,1-2,5	0,7-0,5
6	Вміст води у продукті, %	0,15 – 0,25	1,0– 1,5
7	Суміщення амідів с КФС	повне	повне

Використання карбонових кислот та їх ангідридів, як модифікуючих добавок, з метою зниження вмісту вільного формальдегіду в КФС, відомо і приводиться в літературних джерелах [1]. В результаті реакції формальдегіду з карбоновими кислотами утворюються, в основному, нестійкі сполуки у вигляді складних ефірів метиленгліколя або поліоксиметиленгліколей. Реакції формальдегіду з ангідридами кислот призводять до утворення етилен- і диоксиметиленацетатів. Ці сполуки більш стійкі, ніж поліоксиметиленгліколі, однак при температурі плавлення і навіть нижче вони розкладаються.

Отримані нами діаміди кислот (дималеїнаткарбаміду та дифталаткарбаміду) являють собою сполуки, які добре поєднуються з КФС і здатні брати участь в реакціях з формальдегідом та функціональними групами смоли:



Результати досліджень показали, що синтезовані дифталат- і дималеїнаткарбаміду здатні протягом 30-40 хв при кімнатній температурі знижувати вміст вільного формальдегіду в смолі до нуля (таблиця 3).

Згідно отриманим результатам досліджень введення амідів дифталевої та дималеїнової кислот до складу КФС, із розрахунку на вільний формальдегід, стабілізує олігомер, знижуючи токсичність і зберігаючи його життєздатність в межах норми.

При цьому аміди кислот реагують з формальдегідом не тільки відповідно до передбачуваних реакцій [5], згідно з якими приєднання формальдегіду може відбуватися по іміногрупам дифталата- та дималеїнаткарбаміду. Отримані результати досліджень підтверджують

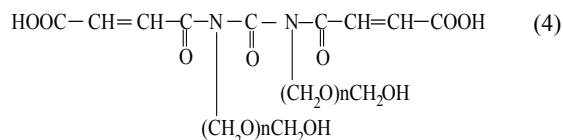
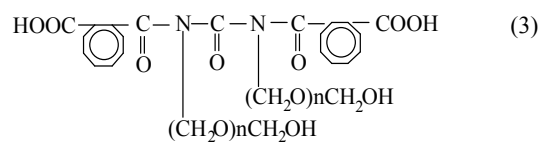
можливість приєднання формальдегіду і до карбоксильних груп синтезованих амідів.

Так, значення кислотного числа амідів в розчині формальдегіду знижується з 224 до 1,5-2 мг/г – у випадку з використанням дифталаткарбаміду і з 312 до 3-4 мг/г – у випадку з дималеїнаткарбамідом.

Згідно з відомими реакціями отримані діаміди можуть приєднувати формальдегід по активним атомам водню при імінних групах, карбоксильних групах та в мета-положенні в бензольному кільці щодо карбоксильних і ацильних груп – у випадку амиду дифталевої кислоти. Таким чином, отримані діаміди кислот теоретично можуть приєднувати від 2 до 8 моль формальдегіду на 1 моль амиду.

Однак, експериментально встановлено, що їх здатність знижувати формальдегід відповідає значно більшому значенню і досягає 36-43 моль формальдегіду на 1 моль дифталаткарбаміду, та 12-23 моль формальдегіду на 1 моль дималеїнаткарбаміду (табл. 1).

Отримані результати досліджень перевищують очікувані та доводять здатність амідів знижувати вміст вільного формальдегіду в смолі в значно більшій кількості, що ймовірно пояснюється каталітичним впливом амідів на реакцію полімеризації формальдегіду:



Отримані результати досліджень свідчать про те, що, поряд з реакціями приєднання діамідами формальдегіду, відбувається і реакція полімеризації формальдегіду.

Результати досліджень показали, введення добавок на основі амідів дифталаткарбаміду, і

дималеїнаткарбаміду кислот не впливає негативним чином на життєздатність смоли в процесі її зберігання. Смола з добавками набирає в'язкість протягом 45 днів разом з контрольним зразком без добавок з невеликим розходженням. Здатність до твердіння при 100°C у зразків смоли з добавками трохи вище в порівнянні з контрольним зразком, проте, знаходиться в межах норми для смоли марки КФ-МТ [6].

Досить ефективним виявилось використання в якості добавки до КФС ацетилацетону та аміаку (розчин 25%), які вводили у готовий олігомер із розрахунку на присутній вільний формальдегід в олігомері.

Ацетилацетон, як відомо, реагує з формальдегідом згідно реакції Ганча при співвідношенні ацетил ацетон:формальдегід:аміак відповідно 2:1:1, з утворенням 2,6-діацетил-3,5-диметил-1,4-дигідропіридину, що підтверджується з'явленням жовто-горячого забарвлення реакційної маси, характерного для нього ($\lambda = 410$) [7].

Результати експерименту показали, що ацетилацетон також може реагувати з реакційноздатними групами карбамідо-формальдегідного олігомера.

Ацетилацетон має декілька активних атомів водню метиленової та метильних груп і може приймати участь у реакціях, як поліфункціональний мономер. 2,6-Діацетил-3,5-диметил-1,4-дигідропіридин також здібний реагувати з метиловими групами гетерокільця та карбонільним атомом вуглецю, як поліфункціональний мономер.

Механізм протікання реакції Ганча у карбамідоформальдегідних олігомерах вивчали методом ЯМР-¹H спектроскопії [7].

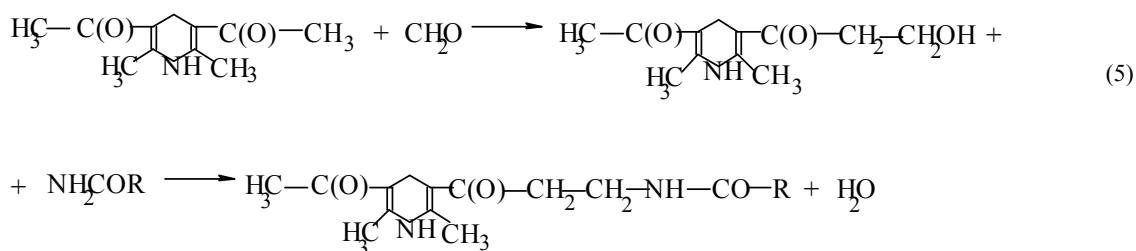
В результаті досліджень було встановлено, що при pH>7 реакція проходить з утворенням 2,6-диметил-3,5-діацетил-1,4-дигідропіридину.

З таблиці видно, що з часом у складі олігомера з ацетилацетоном спостерігається зріст інтенсивності сигналів -NH₂ та NH-груп в олігомерних ланцюгах (див. табл., строка № 1,2), а також зріст довжини ланцюга при взаємодії 2,6-діацетил-3,5-диметил-1,4-дигідропіридину з компонентами композиції (див. табл. 2, строка № 3).

Не менш ефективними виявилось використання добавок на основі амінів вищої основності – гідроксиаміну, гідразингідрату та гексаметилендіаміну, механізм дії яких пояснюється взаємодією амінів з формальдегідом у еквімолекулярних співвідношеннях (табл. 3).

Одержані результати досліджень свідчать про можливість використання КФС із такими добавками у композиційних матеріалах. Найбільш поширеним застосуванням КФС є виготовлення деревно-стружкових плит (ДСП) та фанери.

Зразки ДСП, отримані на основі промислової КФС з додаванням до її складу синтезованих діамідів та ацетилацетону, мають значно меншу емісію формальдегіду із ДСП, порівняно з контрольними зразками (табл. 4). Одержані зразки ДСП мають фізико-механічні показники, які відповідають вимогам діючих стандартів. Результати апробації одержаних КФО у композиціях ДСП підтвердили доцільність використання цих олігомерів у виробництві ДСП.



Таблиця 2

Відносний вміст -NH₂, NH- фрагментів за даними ЯМР¹-H спектрів

№	Область δ , м.д.	Фрагмент структури	Відносний вміст фрагментів, т, хв	
			10	40
1	5,4-6,0	- NH ₂ (d/c)*	0,75	0,50
2	6,2-7,3	NH- (b/a)**	1,0	1,75
3	7,3-8,8	NH-(κ/a+b)***	0,16	0,32

* d - група -NH₂ у вільному карбаміді

* c - група -NH₂ в олігомерах

** b - група -NH в олігомерах

** a - група -NH у монометилоркарбаміді та диметилоркарбаміді

*** κ - група -NH у компонентах композиції, отриманих при взаємодії з 2,6-діацетил-3,5-диметил-1,4-дигідропіридином

Таблиця 3

Вміст вільного формальдегіду у складі КФС після введення добавок

№ за/п	Вміст CH_2O у КФС, %	Добавки, г/100г смоли КФМТ					Вміст CH_2O у КФС, після введення добавок, %
		амід дифталевої кислоти	амід дималеїнової кислоти	ацетил-ацетон	гідразин-гідрат	гекса-метилен-діамін	
1	0,12	0,032					0,00-0,01
2	0,12	0,040					0,00
3	0,12		0,067				0,00-0,001
4	0,12		0,080				0,00
5	0,12			0,79			0,00
6	0,12				0,05		0,00
7	0,12					0,027	0,00

Таблиця 4

Склад та властивості ДСП отриманих на основі КФС з добавками

N	Складові	Номери зразків			
		1	2	3	4
1	Стружка, г	800	800	800	800
2	КФС, г	125	125	125	125
3	Ацетилацетон (з аміаком), г	-	0,8	-	-
4	Амід дифталевої кислоти, г	-	-	0,04	-
5	Амід дималеїнової кислоти	-	-	-	0,08
6	Хлористий амоній, г	1,2	1,2	1,2	1,2
Фізико-механічні показники ДСП					
1	Щільність, кг/м^3	0,75	0,74	0,75	0,75
2	Міцність на згин, МПа	18	21	23	24
3	Розбухання після замочування, %				
	за 2 год	14	10,0	9,0	9,5
4	за 24 год	21	17,0	16,0	16,0
	Емісія формальдегіду, мг/100 г	14	9,0	8,5	8,7

Також такі добавки можуть використовуватися для очищення надсмольної води, яка утворюється під час вакуум-сушки КФС. Вміст вільного формальдегіду у надсмольній воді становить у межах 35-65 г/л. Після введення добавок концентрація формальдегіду майже відсутня.

Література

- Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М.: Гос. научн.-технич. издательство химической литературы, 1957. 608с.
- Abscheidung von freiem Formaldehyd aus Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoffen und einige Möglichkeiten zu ihrer Verminderung / Vladkova Todorka, Mladenov Ivan, Aceva Angelina. // Plaste und Kautsch. – 1987. – Vol. 34, № 6. – P. 229-230.
- Einfluß der latenten Acidität in Buchenholzspänen auf deren Verleimbarkeit mit Harnstoff – Formaldehydrharzen / Roffael E., Porames Waran N. // Holz Rohund Werkst. – 1986. – Vol. 44, №10 – P. 389-393.
- Пат. 40841А (2000). Украина // Бюл. изобретений 2001. №7.
- Молдавский Б.Л. Кернос Ю.Д. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. Ленинградское отделение: Химия, 1976. С.14 (232).
- Dicarboxylic Acids Amides as an Acceptor of

Formaldehyde in Urea-Formaldehyde Resins / V. V. Kotova, V.Z. Maslosh, O.V. Maslosh // published in Zhurnal Prikladnoi Khimii. – 2013. – Vol. 86, No. 6. – PP. 898–901.

- Исследование протекания реакции Ганча в составе карбамидо-формальдегидных смол/ В.В. Котова, В.З.Маслош, Т.М. Пехтерева, А.Ю. Червинский // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 5. – С. 864- 866.

References

- Walker, J.F., Formaldehyde, New York: American Chemical Society Monograph, 1953.
- Abscheidung von freiem Formaldehyd aus Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoffen und einige Möglichkeiten zu ihrer Verminderung / Vladkova Todorka, Mladenov Ivan, Aceva Angelina. // Plaste und Kautsch. – 1987. – Vol. 34, № 6. – P. 229-230.
- Einfluß der latenten Acidität in Buchenholzspänen auf deren Verleimbarkeit mit Harnstoff – Formaldehydrharzen / Roffael E., Porames Waran N. // Holz Rohund Werkst. – 1986. – Vol. 44, №10 – P. 389 – 393.
- Ukraine Patent, 40841A, 2000.
- Moldavskii, B.L. and Kernos, Yu.D., Maleinovyĭ anhidrid i maleinovaya kislota (Maleic Anhydride and Maleic Acid), Leningrad: Khimiya, 1976.
- Dicarboxylic Acids Amides as an Acceptor of Formaldehyde in Urea-Formaldehyde Resins / V. V.

Kotova, V.Z. Maslosh, O.V. Maslosh // published in Zhurnal Prikladnoi Khimii. – 2013. – Vol. 86, No. 6. – P. 898-901.

7. Study of flow Hantzsch reaction composed of urea-formaldehyde resins / VV Kotova, V.Z. Maslosh, TM Pekhtereva, AY Czerwinski // Journal of Applied Chemistry. – 2008. – Vol. 81, №. 5. – P. 864-866.

Котова В.В., Маслош В.З. Добавки, які знижують токсичність карбамідоформальдегідних смол

Досліджено можливість зниження вмісту вільного формальдегіду в карбамідоформальдегідних смолах за допомогою введення до складу готової смоли добавок-акцепторів формальдегіду. Встановлено, що використані добавки не тільки знижують токсичність смоли та виробів на її основі, але й підвищують фізико-хімічні властивості.

Ключові слова: добавки, зниження вмісту формальдегіду, карбамідоформальдегідні смоли, дималеїнаткарбамід, дифталаткарбамід, ацетилацетон, властивості.

Kotova V.V., Maslosh V.Z. Additives reduce the toxicity of urea formaldehyde resins

The possibility of reducing the free formaldehyde content in urea-formaldehyde resins with the introduction of the finished resin acceptor -additives formaldehyde. It was established that the additive used not only to reduce the toxicity and resin products based on it, but also increase the physical and chemical properties.

Key words: additives, reducing urea-formaldehyde resins, dimaleinatkarbamid, diftalatkarbamid, acetylacetone, properties.

Котова Вікторія. Вікторівна – к.т.н., доцент кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). e-mail: astra-him@mail.ru

Маслош Володимир Зіновійович – д.т.н., професор, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

Рецензент: д.х.н., професор **Кондратов С. О.**

Стаття подана 20. 06. 2016